

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-258316

(43)Date of publication of application : 18.11.1991

(51)Int.Cl.

B01D 39/14
 B01D 39/20
 B01D 53/36
 B01J 23/42
 B01J 23/89
 B01J 35/04
 F01N 3/02

(21)Application number : 02-057063

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 08.03.1990

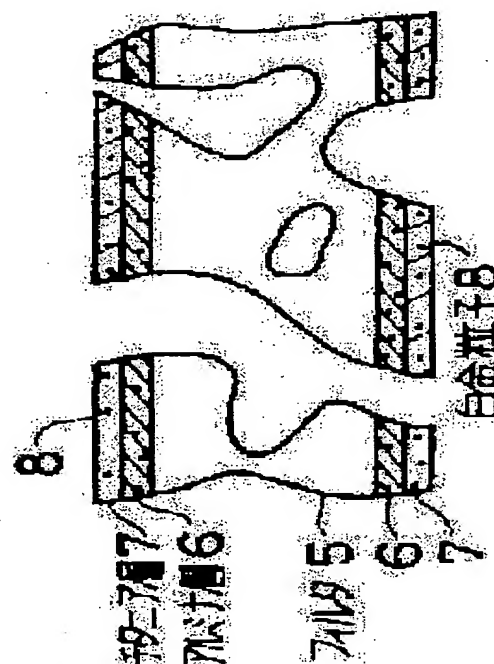
(72)Inventor : ITO YUKARI
 OGURA YOSHITSUGU

(54) COLLECTING FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the filter which has good regenerating performance and sufficiently restrains the formation of SO₃ even in high temp. by forming a titania layer on an alumina layer on the surface of a porous ceramic structural body.

CONSTITUTION: The alumina layer 6 is formed on the porous ceramic structural body 5 of honeycomb shape or foamed shape using activated alumina, such as γ -alumina. Then, the titania layer is formed by slurry dipping method, etc., using titania. In this case, weight ratio of the coating amount of titania to the coating amount of activated alumina is about 0.1-0.5. Moreover, less than one kind of metallic catalyst 8, such as platinum, palladium, rhodium, etc., is supported. As for the supporting method, there are the methods of dispersingly supporting the catalyst in both the alumina layer 6 and the titania layer 7, of supporting it in only the alumina layer 6, and of putting it as a plating layer between the alumina layer 6 and the titania layer 7. By this method, the filter which has good regenerating performance and restrains the formation of SO₃ even in high temp. is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) 平3-258316

⑤ Int. Cl.⁵

B 01 D 39/14
39/20
53/36
B 01 J 23/42
23/89
35/04
F 01 N 3/02

識別記号

1 0 4
3 0 1
3 0 1
3 0 1

庁内整理番号

B 7059-4D
D 7059-4D
Z 8616-4D
A 8017-4G
A 8017-4G
P 6939-4G
E 7910-3G
Z 7910-3G

⑬ 公開 平成3年(1991)11月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 捕集用フィルタ

⑯ 特 願 平2-57063

⑰ 出 願 平2(1990)3月8日

⑱ 発 明 者 伊 藤 ゆ か り 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者 小 倉 義 次 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
⑳ 代 理 人 弁理士 専 経 夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

捕 集 用 フ ィ ル タ

2. 特許請求の範囲

多孔質セラミック構造体の表面にアルミナ層を形成し、該アルミナ層の上にチタニア層を形成し、少なくとも前記アルミナ層に触媒金属を担持せしめたことを特徴とする捕集用フィルタ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、内燃機関から排出される排気ガスを浄化するフィルタ、特にディーゼルエンジンから排出されるパティキュレート(本文中では固体微粒子のみならず、液体微粒子も含めた意味に用いる)を捕集するフィルタに関するものである。

(従来の技術)

従来、ディーゼルエンジンから排出されるパティキュレートを捕集するフィルタとしては、

捕集効率や耐熱性の面より、セラミック構造体が一般に使用されている。このセラミック構造体は、ハニカム状又はフォーム状に形成されたもので、例えばハニカム状セラミック構造体は、多孔質のセラミック(通常、コーージェライト)からなる隔壁1により多数のセル2を形成した構造又は第4図に示すように、多孔質のセラミック(通常、コーージェライト)からなる隔壁1により多数のセル2を形成し、そのセル2の両端開口部を交互に栓3で閉塞した構造を有している。又、触媒担持能力を高めるため、第5図(第4図のA部分に相当する部分の拡大断面図)に示すように、前記隔壁1の上にアーアルミナ皮膜4を設けるようにしたものもある。このようなフィルタは、セル2の開口部を上・下流に向けるように、エンジンの排気系に取り付けて使用する。そして、使用時には、排気ガスが第4図に示すように隔壁1を通じて隣接するセル2内へ流動する間に、又は栓3のないものではセル2内を流通する間にエンジンからのパティキュレートを捕集する。

ところでフィルタは、使用を重ねるに従い、パティキュレートの堆積により背圧が上昇して排気効率が低下するため、捕捉したパティキュレートを定期的に焼却し、再生を行う必要がある。そして従来、一般にはヒータ、バーナー等の加熱手段を用いた外部着火方式によりその再生を行っていたが、パティキュレートの燃焼にはかなりの高温が必要なため、その燃焼効率を上げることが困難で、なおかつ不完全燃焼による有毒ガスの発生等をともなつて、思うように再生性を高めることができないという問題があった。

この再生性を改善するため、従来、例えば前記隔壁1上に設けたアルミナ層に白金(Pt)、パラジウム(Pd)等の白金族元素を担持させる試み(特開昭55-24597号公報参照)、あるいは銅(Cu)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)等の準金属元素を担持させる試み(特開昭58-109136号公報参照)等がなされ、これにより、パティキュレートをより低温度で燃焼させ得ることが確認されている。しかしながら、上記外部

着火方式は、フィルタの上流側でパティキュレートに着火し、フィルタの下流側へ燃焼を伝播させて再生を行うものであるため、熱伝導性に劣る上記従来のセラミック質フィルタでは、パティキュレートの燃焼熱が下流側のパティキュレートまで伝播し難く、燃焼が途中で停止し易いという特質があり、上記種々の試みによつてもなお、満足する再生性を確保することが困難であった。

特開昭62-98718号公報には、多孔質セラミック構造体のパティキュレート捕集面にγ-Al₂O₃皮膜を形成し、その上に銅皮膜を形成し、さらに前記銅皮膜上に銀皮膜を形成したパティキュレート捕集用フィルタが開示されており、このフィルタによれば燃焼伝播性能及び再生性が向上することが分っている。

(発明が解決しようとする課題)

特開昭62-98718号公報に開示されたフィルタは、銅皮膜及び銀皮膜からなる触媒金属の強い酸化力により性能が向上したものと考えられるが、その反面、触媒の強い酸化力によって高

温域において排気ガス中のSO₂がSO₃に転化される。この場合、SO₂は気体なのでパティキュレートとして計測されないが、SO₃は固体なのでパティキュレートとして計測されるため、フィルタの捕集率が負の数になる(フィルタを通過することにより、排気ガス中のパティキュレートがむしろ増加する)という不具合を生ずる。さらにγ-Al₂O₃皮膜などの活性アルミナ層はSO₂を吸着し易く、それ故、活性アルミナ層が存在するとの上に形成若しくはそれに担持した触媒金属(酸化触媒)によってSO₂はSO₃に転化され易い。しかしながら、活性アルミナ層は触媒金属を高分散状態で担持したり触媒金属のメッキ層を支持して、触媒金属を有効に機能させる役割やSOF(Soluble Organic Fraction; 可溶性有機部分)を吸着して捕集効率を向上させる役割等を有しており、それ故、フィルタ上に設けるのが好ましい。

上述の如く、従来技術においてはパティキュレート燃焼用触媒が担持されていて再生性がよく、かつ高温下でもSO₃の生成を十分抑制し得

るフィルタは知られていない。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記従来技術における問題点を解決すべく鋭意研究した結果、チタニア層をアルミナ層上に設けることにより、問題点を解決し得ることを見出した。

本発明の捕集用フィルタは、多孔質セラミック構造体の表面にアルミナ層を形成し、該アルミナ層の上にチタニア層を形成し、少なくとも前記アルミナ層に触媒金属を担持せしめたという特徴を有する。

多孔質セラミック構造体はハニカム状又はフォーム状などの形態を取り得るものであり、又、モノリス型であるのが好ましい。その大きさや形状は適用すべき車種などに応じて適宜選択する。

アルミナ層はいわゆる活性アルミナ、例えばγ-Al₂O₃を用いて形成する。アルミナの平均粒径、粒径分布等の性状や被覆量(コート量)又は被覆層(コート層)の厚さは所望の性能が得られるように決定する。

チタニア層はチタニア（二酸化チタン、 TiO_2 ）を用いて形成する。アルミナと同様、チタニアの平均粒径、粒径分布等の性状、コート量又はコート層の厚さは適宜選択する。チタニアのコート量は活性アルミナのコート量に対して重量比で0.1未満では被覆による効果がなく、又、重量比で0.5を越えてもそれ以上の効果の増大はなく、逆にパティキュレート燃焼性の悪化及び背圧の著しい上昇等の不具合を生ずる。それ故、チタニアのコート量は活性アルミナのコート量に対して重量比で0.1~0.5とするのが好ましい。

触媒金属としては、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）等の貴金属、銀（Ag）、銅（Cu）などを単独又は組合せて用いることができる。触媒金属の担持方法としては、アルミナ層及びチタニア層の両方に分散担持せしめる方法、アルミナ層のみに分散担持せしめる方法、アルミナ層とチタニア層との間にメッキ層として介在させる方法、上記の

ミナ粉末、アルミナゾル、硝酸アルミニウム及び蒸留水からなるスラリーに浸漬し、引き上げた後空気で余分のスラリーを吹き払って捕集表面にγ-アルミナ層を形成した。次いでこれを120℃で2時間乾燥後700℃で2時間焼成した。この時のγ-アルミナコート量はフィルタ容積1ℓあたり75gであった。

次にチタニア（ TiO_2 ）粉末、チタニアゾル及び蒸留水からなるスラリーに前記フィルタを浸漬し、引き上げた後空気で余分のスラリーを吹き払ってγ-アルミナ層上にチタニア層を形成する際に、蒸留水の量を変えることによりスラリーの粘度を調節してコーティングを行い120℃で2時間乾燥後650℃で2時間焼成することにより、フィルタ1ℓあたり各々3.75g、7.5g、15g、37.5g及び75gのチタニア層を形成した。次にこれらのフィルタを所定濃度のジニトロジアミン白金溶液に1時間浸漬した後乾燥、焼成を行い、フィルタ1ℓあたり1gの白金を担持せしめた。第1図に本実施

方法を組合せて用いる方法等の種々の方法を所望により用いてもよい。

アルミナ層及びチタニア層を形成する方法はスラリー浸漬法などの慣用の方法を用いることができる。又、触媒金属を担持せしめる方法も溶液浸漬法などの慣用の方法であってよい。

（作 用）

チタニア層は SO_2 を吸着しない性質を有するので、アルミナ層の上にチタニア層を形成すると、排気ガス中の SO_2 は内部のアルミナ層にまで拡散・浸透しない。この結果、 SO_2 はアルミナ層に吸着されないため触媒金属によって SO_3 に酸化されることなく SO_2 の状態のまま排出される。それ故、 SO_3 の生成に起因するパティキュレートの増大が抑制される。

（実施例）

以下に本発明の実施例を説明する。

実施例1-1~1-5

直径30mm、長さ50mmの円筒状ヘニカムフィルタ（コージェライト製）を、γ-アル

例のフィルタ5の部分断面図を示す。全体の構造は第4図のセラミック構造体と同様である。

図中、6はアルミナ層、7はチタニア層、8は白金粒子を示す。

実施例2-1~2-5

実施例1と同様のヘニカムフィルタに、実施例1と同様の方法を用いてγ-アルミナ層を形成した。

次に前記フィルタを0.2g/ℓの塩化パラジウムの溶液に3分間浸漬した後、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）水溶液で還元し、フィルタに無電解メッキの核を形成（フィルタ活性化）した後市販の無電解メッキ液に浸漬し、銅メッキを行った。このときの銅のメッキ量は、フィルタ容積1ℓあたり20gであった。次に硝酸銀7.5g/ℓ、 NH_4OH （28%）6.4mℓ/ℓ、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 26g/ℓからなる溶液を調整し、銅メッキを行ったフィルタを浸漬して、銀の置換メッキを行った。この操作によりフィルタ容積1ℓあたり銅20g及びその

上層に銀2gを担持せしめた。

次にこのフィルタに実施例1と同様の方法を用いてチタニア層のコーティングを行った。第2図に本実施例のフィルタ5の部分断面図を示す。図中、9は銅-銀メッキ層を示す。

実施例3

直径30mm、長さ50mmの円筒状モノリス担体（コージェライト製）（栓なし）の表面に、実施例1と同様のスラリーを用いてγ-アルミナ層を形成した後、実施例1と同様にチタニア層を形成した。

次にこのモノリス担体に、実施例1と同様の方法により白金を担持せしめ、担体容積1ℓあたり、γ-アルミナ75g、チタニア37.5g、白金1gを担持せしめた担体を得た。

比較例1

実施例1と同様のハニカムフィルタに、同様の方法を用いてγ-アルミナ層を形成した。

次にこのフィルタを所定濃度のジニトロジアミン白金溶液に1時間浸漬した後乾燥、焼成を

実施例1と同様のハニカムフィルタに、チタニア粉末、チタニアゾル及び蒸留水からなるスラリーを用いて同様の方法によりチタニア層を形成した。

次に比較例1と同様の方法を用いて白金を担持せしめ、フィルタ容積1ℓあたりチタニア75g及び白金1gを担持せしめたフィルタを得た。

試験例1

実施例1-1～1-5、実施例2-1～2-5、実施例3、比較例1、比較例2、比較例3及び比較例4の各フィルタについて、450℃におけるSO₂のSO₃への転化率を非分散型赤外分析計を用いて求めた。なお、転化率は下記式により計算した。

$$\text{SO}_2 \text{ への転化率 (\%)} = \frac{\text{入ガスSO}_2 \text{ 濃度 (ppm)} - \text{出ガスSO}_2 \text{ 濃度 (ppm)}}{\text{入ガスSO}_2 \text{ 濃度 (ppm)}} \times 100$$

結果を第1表にまとめて示す。

行い、フィルタ容積1ℓあたりγ-アルミナ75g及び白金1gを担持せしめたフィルタを得た。

比較例2

実施例1と同様のハニカムフィルタに、同様の方法を用いてγ-アルミナコート層を形成した。

次にこのフィルタに実施例2と同様の方法を用いて銅及び銀メッキを行い、フィルタ容積1ℓあたりγ-アルミナ75g、銅20g及び銀2gを担持せしめたフィルタを得た。

比較例3

実施例3と同様のモノリス担体に、実施例1と同様のスラリーを用いてγ-アルミナ層を形成した。

次にこのモノリス担体に、実施例1と同様の方法により白金を担持せしめ、担体容積1ℓあたり、γ-アルミナ75g、白金1gを担持せしめた担体を得た。

比較例4

第1表 SO₃への転化率

触 媒		転化率 (%)	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (重量比)
実施例 1-1	γ-Al ₂ O ₃ +TiO ₂ (3.75g/ℓ) +Pt	33	0.05
“ 1-2	“ +TiO ₂ (7.5g/ℓ) + “	14	0.1
“ 1-3	“ +TiO ₂ (15g/ℓ) + “	2	0.2
“ 1-4	“ +TiO ₂ (37.5g/ℓ) + “	0	0.5
“ 1-5	“ +TiO ₂ (75g/ℓ) + “	0	1.0
実施例 2-1	γ-Al ₂ O ₃ +Cu-Ag+TiO ₂ (3.75g/ℓ) メッキ	14	0.05
“ 2-2	“ + “ + “ (7.5g/ℓ)	5	0.1
“ 2-3	“ + “ + “ (15g/ℓ)	0	0.2
“ 2-4	“ + “ + “ (37.5g/ℓ)	0	0.5
“ 2-5	“ + “ + “ (75g/ℓ)	0	1.0
実施例 3	γ-Al ₂ O ₃ +TiO ₂ (37.5g/ℓ) +Pt	0	
比較例 1	γ-Al ₂ O ₃ + Pt	70	—
比較例 2	γ-Al ₂ O ₃ + Cu-Agメッキ	24	—
比較例 3	γ-Al ₂ O ₃ + Pt	70	
比較例 4	TiO ₂ (75g/ℓ) + Pt	0	—

第1表に示すように、実施例1, 2, 3は各々比較例1, 2, 3に比べてチタニア層を形成したことにより SO_2 の SO_3 への転化率が著しく減少しており、その効果はチタニアコート量が多いほど優れていること及びγ-アルミナコート量に対し、重量比で0.1のチタニアコート量でも SO_3 への転化抑制効果は大きいことが分かる。

ちなみに、比較例4においても SO_3 への転化は確認されていない。このことはチタニア層はたとえ白金などの触媒金属を担持せしめても SO_2 を SO_3 に転化しないことを示している。

試験例2

実施例1, 2及び比較例1, 2, 4のフィルタを排気量2400ccの過流室式ディーゼルエンジンの排気系に取り付け、(12本同時に取り付け可能)回転数2000rpm、トルク3Kg・mの条件で2.5時間運転してフィルタ1個あたり、0.6~0.65gのパティキュレートが付着させた。

次にこのフィルタを第3図に示す実験装置に組み付け N_2 4.5 l/分、 O_2 0.5 l/分のガス流量下でヒータ14に通電してパティキュレート燃焼率を測定した。第3図中、外に10はガス流入口、11は反応管、12は電気炉、13は整流用モノリスフィルタ、15はガス流出口を示す。なお、燃焼率の測定においては、ヒータ14に接近したフィルタ端面部の温度をヒータ通電量によって3水準に変化させ各々の場合の燃焼率を測定した。又、新品時のパティキュレート燃焼率を測定した後、電気炉内、空气中で800℃で3時間熱処理を加え、前述と同一の操作によりパティキュレート燃焼率を測定した。そして、パティキュレート燃焼率を算出し、それが70%以上であれば再生良好として、各触媒の再生可能温度を求めた。結果を第2表にまとめて示す。

第2表 再生可能温度比較

試 験		再生可能温度 (℃)		TiO ₂ / γ-Al ₂ O ₃ (重量比)
		新品時	800℃で3時間 熱処理後	
実施例 1-1	γ-Al ₂ O ₃ + TiO ₂ (3.75g/ℓ) + Pt	580	800	0.05
" 1-2	" + TiO ₂ (7.5g/ℓ) + "	580	805	0.1
" 1-3	" + TiO ₂ (15g/ℓ) + "	580	800	0.2
" 1-4	" + TiO ₂ (37.5g/ℓ) + "	585	810	0.5
" 1-5	" + TiO ₂ (75g/ℓ) + "	800	840	1.0
実施例 2-1	γ-Al ₂ O ₃ + Ce-Al + TiO ₂ (3.75g/ℓ)	375	450	0.05
" 2-2	" + " + " (7.5g/ℓ)	375	480	0.1
" 2-3	" + " + " (15g/ℓ)	380	480	0.2
" 2-4	" + " + " (37.5g/ℓ)	380	485	0.5
" 2-5	" + " + " (75g/ℓ)	430	510	1.0
比較例 1	γ-Al ₂ O ₃ + Pt	580	800	—
比較例 2	γ-Al ₂ O ₃ + Ce-Al + "	375	480	—
比較例 4	TiO ₂ (75g/ℓ) + Pt	580	835	—

実施例1と比較例1ではチタニアをフィルタ1 lあたり75gコートした実施例1-5は比較例1に比べて性能が劣るものの実施例1-1~1-4については比較例1と同等といえる。

これは、高比表面積を有するγ-アルミナに対してチタニアは比較的低い温度で比表面積が減少することに起因するものと考えられる。すなわち、このチタニアのシンタリングに関連して触媒の劣化が進むと思われる。しかしながら、第2表に示すようにチタニアの量がフィルタ容積1 lあたり37.5g以下であればこれによる触媒劣化の影響は小さいといえる。

又実施例2と比較例2でも同様に75gコートした実施例2-5は比較例2に比べて性能が劣るものの実施例2-1~2-4については比較例2と同等といえる。

これは、銅-銀メッキ層上にチタニアコート層を設けていることから、チタニアコート層が厚すぎると触媒が有効に作用できないためと考えられる。

以上試験例1、2より、チタニアコート量は活性アルミナコート量に対して重量比で0.1 ~ 0.5 の範囲合いが好ましいことが分かる。

なお、比較例4では、新品時は実施例1と同等もしくはそれ以上の性能であるが、800℃で3時間の熱処理を行った場合、チタニア層の比表面積の大幅な減少にともない、性能が大きく低下する。

(発明の効果)

本発明の捕集用フィルタは、アルミナ層の上にチタニア層を形成したため、担持せしめた触媒金属による再生性を低下させることなくSO₂のSO₃への転化率を減少させることができる。又、その製造においても従来の製造方法を用いることができるため簡便迅速に実施することができる。さらに触媒金属担持方法は種々の変法が可能であり、要求される性能に応じた各種のフィルタを容易に得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の捕集用フィルタの実施例1

の部分断面図、

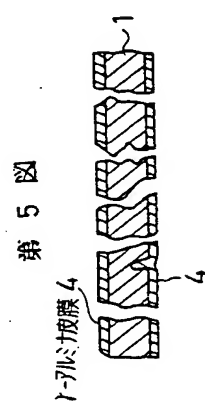
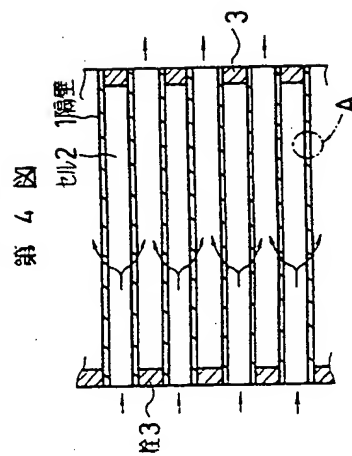
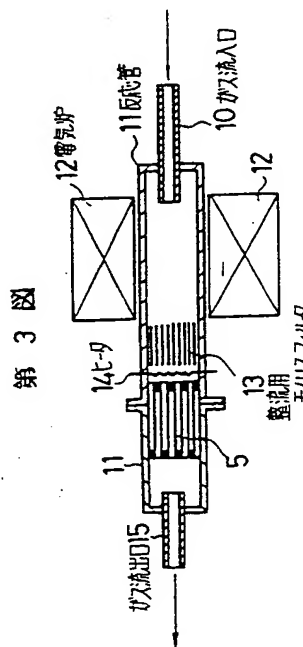
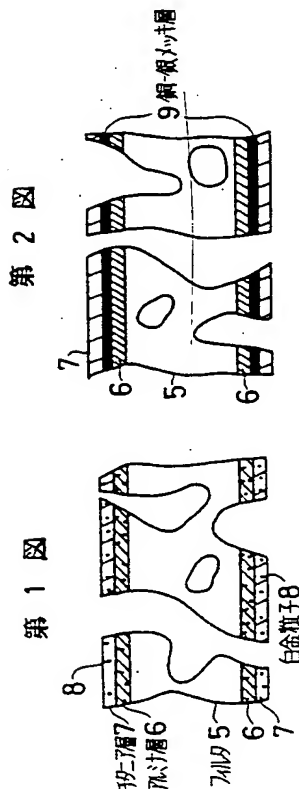
第2図は本発明のフィルタの実施例2の部分断面図、

第3図はフィルタの燃焼試験装置の概略構成図、

第4図は従来の捕集用フィルタの一例の断面図、第5図は従来の捕集用フィルタの他の例の第4図のA部分に相当する部分の拡大断面図である。

図中、

- | | |
|--------------------|----------------|
| 1 ... 隔壁 | 2 ... セル |
| 3 ... 栓 | 4 ... γ-アルミナ皮膜 |
| 5 ... フィルタ | 6 ... アルミナ層 |
| 7 ... チタニア層 | 8 ... 白金粒子 |
| 9 ... 銅-銀メッキ層 | 10 ... ガス流入口 |
| 11 ... 反応管 | 12 ... 電気炉 |
| 13 ... 整流用モノリスフィルタ | |
| 14 ... ヒータ | 15 ... ガス流出口 |



BEST AVAILABLE COPY